



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07D 307/94, 487/04 // (C07D 487/04, 209:00, 209:00) (C07D 487/04, 231:00, 231:00) | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/01971 |
| | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: | 19. Januar 1995 (19.01.95) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02042 | | (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Krischerstrasse 81, D-40789 Monheim (DE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juni 1994 (22.06.94) | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). | |
| (30) Prioritätsdaten: P 43 22 273.0 5. Juli 1993 (05.07.93) DE P 44 13 669.2 20. April 1994 (20.04.94) DE | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). | | Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BACHMANN, Jürgen [DE/DE]; Carl-Duisberg-Strasse 325, D-51373 Leverkusen (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Scheerengasse 7-9, D-53721 Siegburg (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). KRÜGER, Bernd-Wieland [DE/DE]; Am Vorend 52, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüschhof 15, D-42799 Leichlingen | | | |
| (54) Title: SUBSTITUTED ARYL-KETO-ENOLIC HETEROCYCLES | | | |
| (54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE ARYL-KETOENOLHETEROCYCLEN | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> (I) </div> <div style="text-align: center;"> (a) </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> (b) </div> <div style="text-align: center;"> (c) </div> </div> | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>The aryl-keto-enolic heterocycles according to the invention have the formula (I), in which Het stands for a heterocyclic group from the series (a), (b) or (c), and X, Y, Z, n, A, B, E, L and M have the meanings given in the description. The compounds having the formula (I) are pesticides, in particular acaricides, insecticides, fungicides and herbicides. Also disclosed is their preparation.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung | | | |
| <p>Die vorliegende Erfindung betrifft neue Aryl-ketoenolheterocyclen der Formel (I), in welcher Het für eine heterocyclische Gruppe aus der Reihe (a), (b) oder (c) steht, und X, Y, Z, n, A, B, E, L und M die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben. Die Verbindungen der Formel (I) sind Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere Akarizide, Insektizide, Fungizide und Herbizide. Gegenstand der Erfindung ist auch ihre Herstellung.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Substituierte Aryl-ketoenolheterocyclen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Aryl-ketoenolheterocyclen, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlings-
5 bekämpfungsmittel.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A 4 014 420). Die Synthese der als Ausgangs-
verbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-
hydroxy-5-(4-fluorphenyl) Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A 4 014 420 be-
10 schrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden
und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al. J. Chem.
Soc., Perkin Trans. 1 1985, (8) 1567-76 bekannt.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben
(S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenyl-
15 pyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem.
1985 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde
nicht beschrieben.

In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-
dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wir-
20 kung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider
Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-
A 355 599 und EP 415 211), substituierte bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-
Derivate (EP 501 129) sowie substituierte mono-cyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-
Derivate (EP-A 377 893, EP 442 077 und EP 497 127).

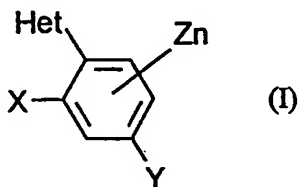
- 2 -

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP 442 073), 1-H-3-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP 456 063 und EP 521 334) sowie substituierte bicyclische 3-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP 501 129).

Weiterhin bekannt sind Tetronsäurederivate mit fungiziden, herbiziden, akariziden
5 und insektiziden Eigenschaften (EP 528 156).

4-Arylpyrazolidin-dion-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in WO 92/16510 und EP 508 126 beschrieben.

Es wurden nun neue substituierte Aryl-ketoenolheterocyclen der Formel (I)



10 gefunden,

in welcher

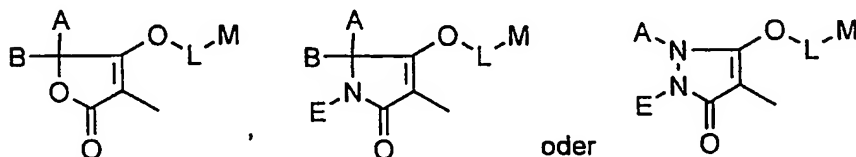
X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

15 n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

Het für eine heterocyclische Gruppe aus der Reihe



steht,

- 5 A und B gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Aryl, Aralkyl oder Hetaryl stehen,

oder worin

- 10 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden,

- 15 E für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Aryl, Aralkyl oder Hetaryl steht,

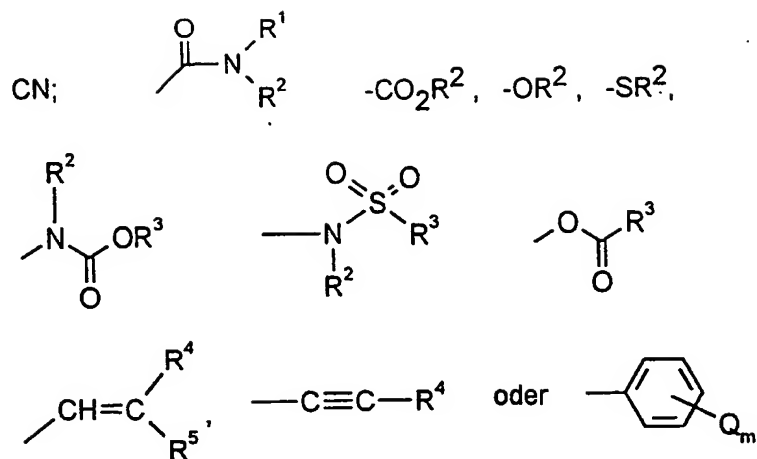
oder worin

- 20 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten Cyclus, Bicyclus oder Tricyclus bilden,

L für eine Alkandiylgruppe steht,

M für eine der folgenden Gruppierungen steht:

- 4 -



wobei

- 5 R^1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R^2 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Aryl oder Aralkyl steht,
- R^3 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,
- 10 R^4 für Wasserstoff, Halogen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Phenyl steht,
- R^5 für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
- Q für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, CN oder Nitro steht und
- m für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
- 15 sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

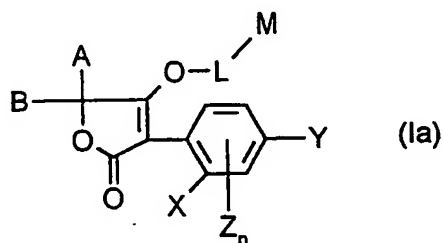
Die Verbindungen der Formel (I) können in Abhängigkeit der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die

- 5 -

Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Bestandteile der beanspruchten Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Arthropodizide, Fungizide und Herbizide aufweisen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Aryl-ketoenolheterocyclen der Formel (Ia)



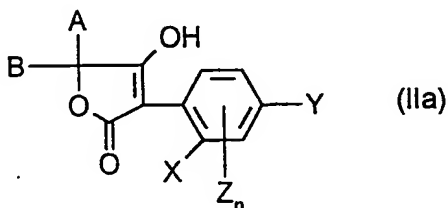
in welcher

A, B, L, M, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält,

15 wenn man

(A) Verbindungen der Formel (IIa)



in welcher

- 6 -

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Verbindungen der Formel (III)



in welcher

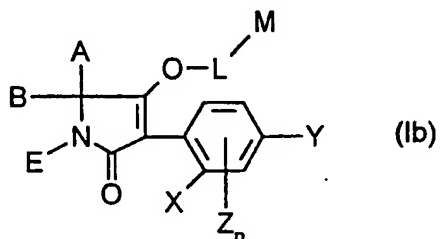
5 L und M die oben angegebene Bedeutung haben

und

G für eine Abgangsgruppe, wie Halogen, Sulfonylalkyl oder
Sulfonylaryl steht,

10 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base
umsetzt.

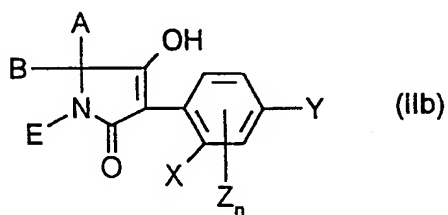
(B) Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher

A, B, E, L, M, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 wenn man Verbindungen der Formel (IIb)



in welcher

- 7 -

A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (III)



in welcher

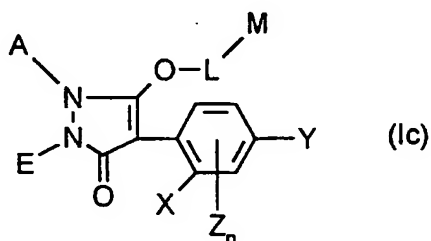
5 L und M die oben angegebene Bedeutung haben

und

G für eine Abgangsgruppe, wie Halogen, Sulfonylalkyl oder Sulfonylaryl steht,

10 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt.

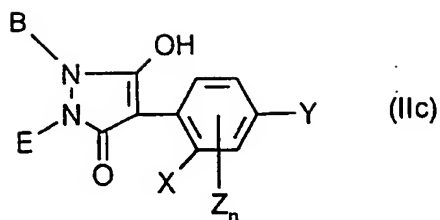
(C) Außerdem erhält man Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher

A, E, L, M, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 wenn man Verbindungen der Formel (IIc)



in welcher

B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (III)

5

G-L-M(III)

in welcher

L und M die oben angegebene Bedeutung haben

und

10

G für eine Abgangsgruppe, wie Halogen, Sulfonylalkyl oder Sulfonylaryl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die neuen substituierten Aryl-ketoenolheterocyclen (Ia), (Ib) und (Ic) gute akarizide, insektizide und herbizide Eigenschaften.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

X steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy.

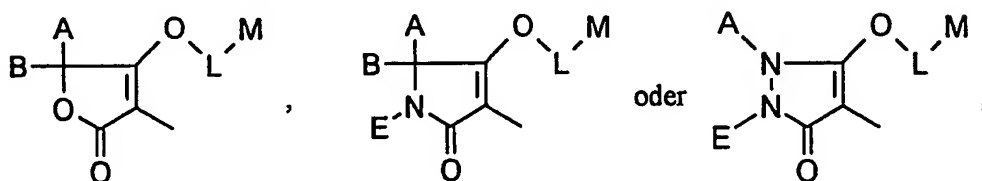
- 9 -

Y steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl.

Z steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy.

n steht bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 3.

5 Het steht bevorzugt für eine heterocyclische Gruppe aus der Reihe



worin

- A und B gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder jeweils
gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes
10 C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Poly-
alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 8
Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein
kann oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-
Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes
15 Phenyl, Pyrimidyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder
Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

oder worin

- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen
gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder
20 Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio
oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy sub-
stituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

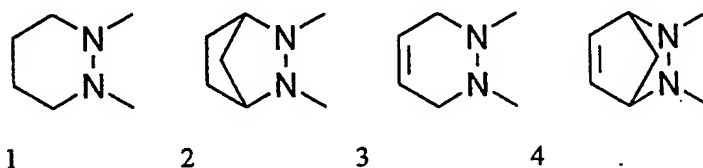
- E für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyrimidyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

oder worin

- 10 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl substituieren 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

oder für den Fall, daß Het in Formel (I) für einen Pyrazolinonring steht

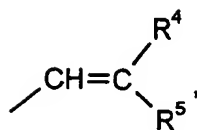
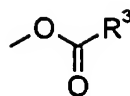
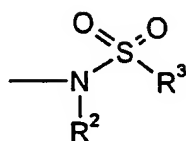
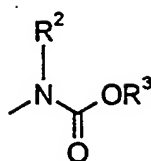
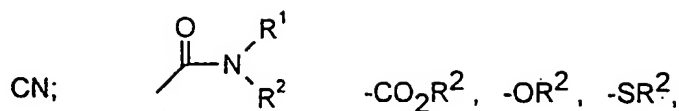
- 20 A und E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder Halogen substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 4 stehen



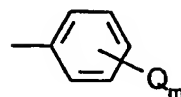
- L steht bevorzugt für eine Alkandiylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

- M steht bevorzugt für eine der folgenden Gruppierungen:

- 11 -



oder



R^1 steht bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl.

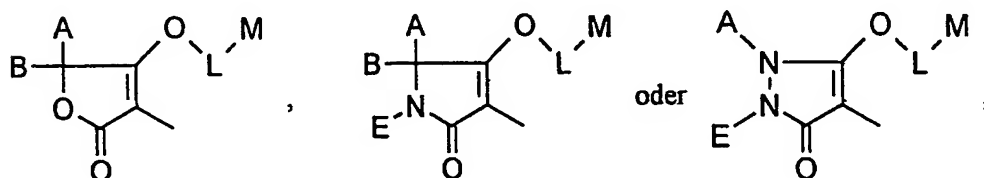
5 R^2 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_3 - C_8 -Alkynyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio- C_2 - C_8 -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R^3 steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder für jeweils durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

15 R^4 steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder jeweils durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl.

- 12 -

- R^5 steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl.
- Q steht bevorzugt für Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, Cyano oder Nitro.
- 5 m steht bevorzugt für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3.
- X steht besonders bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_6 -Alkoxy.
- Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl.
- 10 Z steht besonders bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkoxy.
- n steht besonders bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 2.
- Het steht besonders bevorzugt für eine heterocyclische Gruppe der Reihe



15 worin

- A und B gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Polyalkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio- C_2 - C_6 -alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder
- 20 jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl stehen,

oder worin

- 5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,
- 10 E für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Pyrazolyl,
- 15 Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

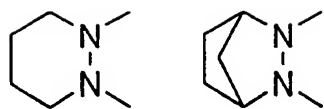
oder worin

- 20 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

oder für den Fall, daß in Formel (I) Het für einen Pyrazolinonring steht

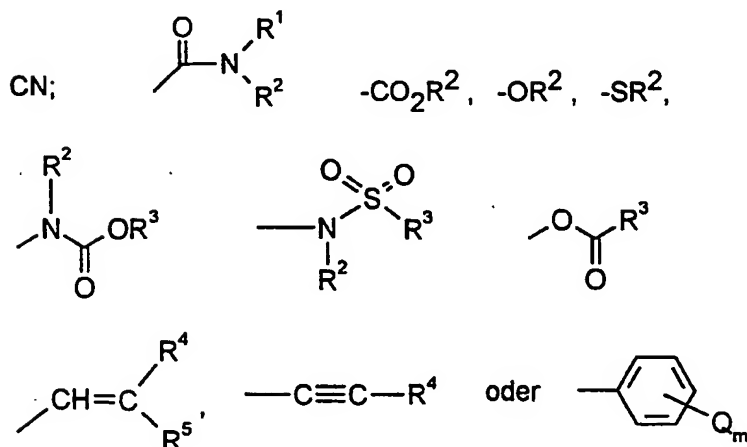
- 25 A und E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Fluor oder Chlor substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 oder 2 stehen,

- 14 -

12

L steht besonders bevorzugt für eine Alkandiylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

5 M steht besonders bevorzugt für eine der folgenden Gruppierungen:



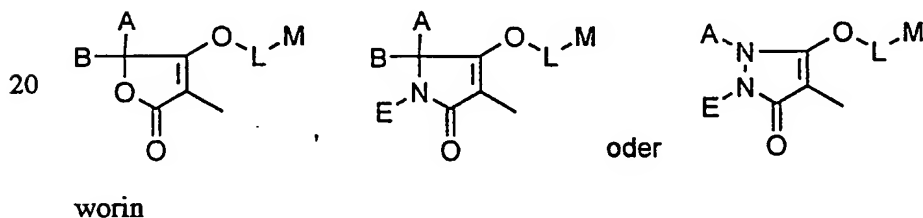
R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl.

10 R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.

15 R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl oder für jeweils durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

- 15 -

- R^4 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_5 -Alkyl oder durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Haloalkyl, C_1 - C_2 -Haloalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl.
- 5 R^5 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl.
- Q steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Haloalkyl, C_1 - C_2 -Haloalkoxy, Cyano oder Nitro.
- m steht besonders bevorzugt für eine Zahl 0, 1 oder 2.
- 10 X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom oder Methoxy.
- Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl.
- 15 Z steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy.
- n steht ganz besonders bevorzugt für 1.
- Het steht ganz besonders bevorzugt für eine heterocyclische Gruppe aus der Reihe



- 5 A und B gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und /oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Nitro-substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Indolyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl stehen,

oder worin

- 10 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy substituiertes Phenyl substituierten 3-
15 bis 8-gliedrigen Ring bilden,

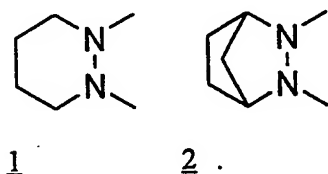
- E für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-
20 und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Indolyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

oder worin

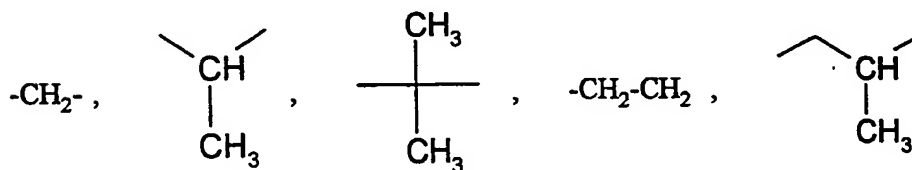
- 25 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-
30 gliedrigen Ring bilden,

oder für den Fall, daß in Formel (I) Het für einen Pyrazolinonring steht

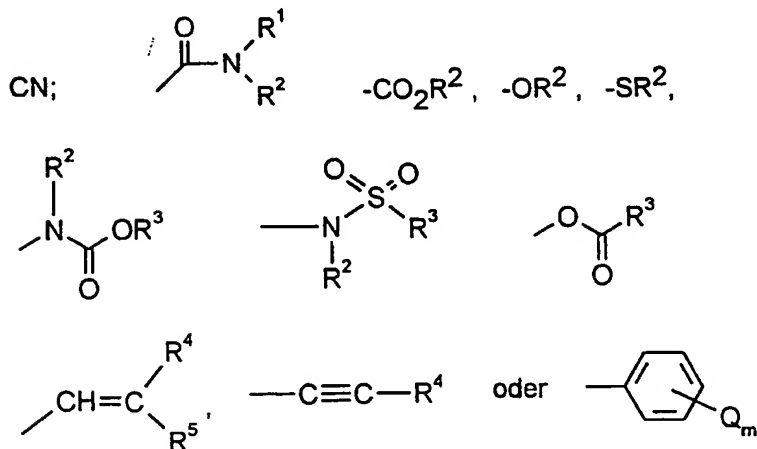
A und E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Fluor oder Chlor substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 oder 2 stehen



L steht ganz besonders bevorzugt für eine der folgenden Gruppierungen.



10 M steht ganz besonders bevorzugt für eine der folgenden Gruppierungen.



R^1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl.

15 R^2 steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkinyl,

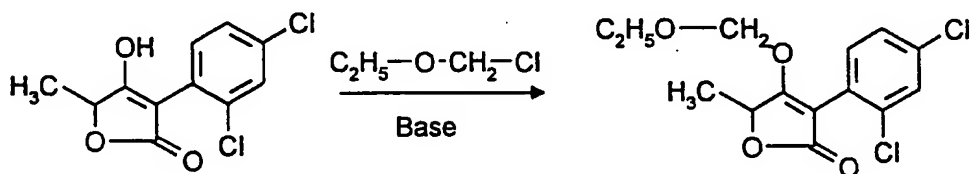
- 5 Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methylthio, Ethylthio, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- R³ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- 10 R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl.
- 15 R⁵ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl.
- Q steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro.
- m steht ganz besonders bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 2.
- 20 Dabei sind die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I) jeweils eingeschlossen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie
25 gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechen.

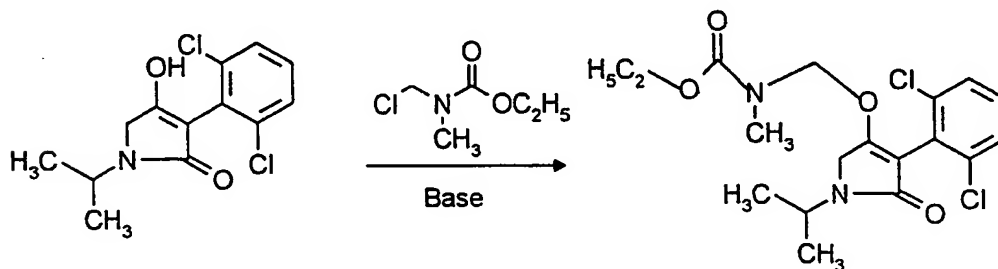
Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

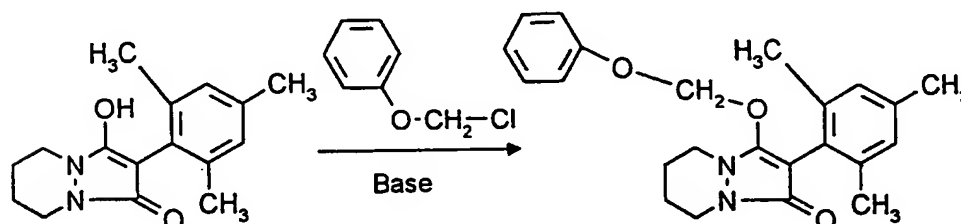
- Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet, in welchen eine Kombination dieser vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.
- 10 Verwendet man gemäß Verfahren (A) 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-hydroxy-5-methyl- Δ^3 -furan-2-on und (Chlormethyl)-ethylether, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



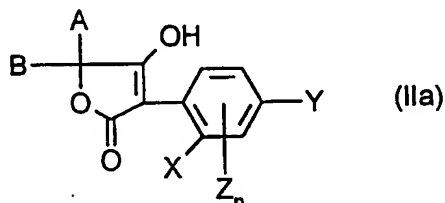
- 15 Verwendet man gemäß Verfahren (B) 3-(2,6-Dichlorphenyl)-4-hydroxy-1-isopropyl- Δ^3 -pyrrolin-2-on und N-Chlormethyl-N-methyl-carbaminsäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



Verwendet man gemäß Verfahren (C) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5-hydroxy-1,2-tetramethylen- Δ^4 -pyrazolin-3-on und (Chlormethyl)-phenylether, so läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:



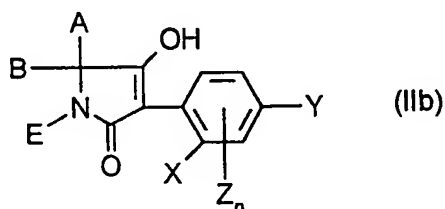
- 5 Die bei dem Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IIa)



in welcher

- 10 A, , X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, sind bekannt (EP 528 156).

Die bei dem Verfahren (B) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IIb)

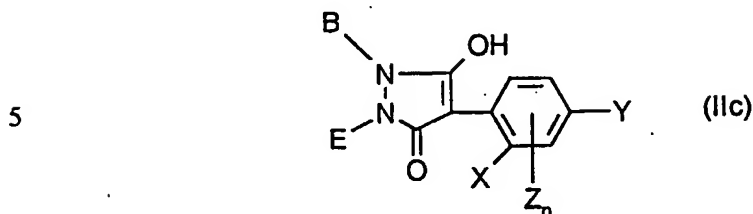


in welcher

- 15 A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, sind bekannt

(vgl. beispielsweise EP 355 999, EP 377 893, EP 415 211, EP 442 073, EP 456 063, EP 497 127, EP 501 129).

Die bei dem Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IIc)



in welcher

E, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

sind bekannt (vgl. beispielsweise WO 92/16510 und EP 508 126).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) weiterhin als Ausgangsverbindungen benötigten Verbindungen der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Verdünnungsmittel können für die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin; ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; ferner polare, gegenüber den Verbindungen der Formel (III) inerte Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder N-Methylpyrrolidon.

Als Basen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) alle üblichen Säureakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid,

Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetra-butylammoniumbromid, Adogen 464^{*)} oder TDA 1^{***)} eingesetzt werden können. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydride, wie Natriumamid, 5 Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar. Weiterhin tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen 10 Verfahren (A), (B) und (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 130°C.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) setzt man die Reaktionskomponenten (IIa) und (III) oder (IIb) und (III) oder (IIc) und 15 (III) und die Base im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

20 ^{*)} Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈.C₁₀)ammoniumchlorid
 ^{***)} TDA 1 =Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

- Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden; insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal
- 5 sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
- 10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
- Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
- 15 *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*,
- 20 *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*
- 25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*,
- 30 *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.* *Psylla spp.*
- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*

Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Pinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzen-schädigenden Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe oder die Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) oder gegen die Obstbaummilbe (*Panonychus ulmi*) einsetzen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeigen außerdem auch eine fungizide Wirksamkeit, eine Wirksamkeit gegen *Pyricularia oryzae* und Wirkung gegen Oomyceten wie beispielsweise *Phytophthora* und *Plasmopara*).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet
10 werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen
15 verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium,
20 Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

25 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf
5 andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-,
10 Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im
15 Voraufverfahren. Sie können beispielsweise in Soja mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräsern eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-
20 imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaum erzeugenden
25 Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naph-

- thaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester,
- 5 Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

- z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden,
- 10 Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie
- 15 Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als
- 20 Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie
- 25 natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
- 30 Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur
5 Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D,
10 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor,
15 Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cyclo-
20 xydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate,
25 wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate,
30 Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

- Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate,
 5 Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a..

Genannt seien die folgenden Verbindungen:

- Acrinathrin, Alphamethrin, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Brofenprox, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin,
 10 Esfenvalerate, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Fluvalinate, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Pyresmethrin, Pyrethrum, Silafluofen, Tralomethrin, Zeta-methrin, Alanycarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cartap, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxycarb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb,
 15 Propoxur, Terbam, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xyllylcarb, Acephate, Azinphos A, Azinphos M, Bromophos A, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cyanophos, Demeton M, Demeton-S-methyl, Demeton S, Diazinon, Dichlorvos, Dicliphos, Dichlorfenthion, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxathion,
 20 Disulfoton, Edifenphos, Ethion, Etriphos, Fenitrothion, Fenthion, Fonophos, Formothion, Heptenophos, Iprobenfos, Isazophos, Isoxathion, Phorate, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Methacrifos, Methamidophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamdon, Phoxim, Pirimiphos A, Pirimiphos M,
 25 Propaphos, Prothiophos, Prothoate, Pyraclophos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tetrachlorvinphos, Temephos, Thiomethon, Thionazin, Trichlorfon, Triazophos, Vamidothion, Buprofezin, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Pyriproxifen, Tebufenozide, Teflubenzuron, Triflumuron, Imidacloprid, Nitenpyram,
 30 N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamid (NI-25), Abamectin, Amitrazin, Avermectin, Azadirachtin, Bensultap, Bacillus thuringiensis, Cyromazine, Diafenthiuron, Enamectin, Ethofenprox, Fenpyrad, Fipronil, Flufenprox, Lufenuron, Metaldehyd, Milbemectin, Pymetrozine,

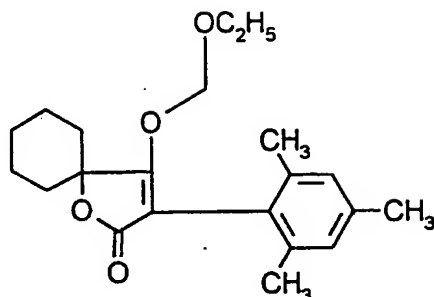
Tebufenpyrad, Triazuron, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Chlorethoxyfos, Cloethocarb, Disulfoton, Ethophrophos, Etrimphos, Fenamiphos, Fipronil, Fonofos, Fosthiazate, Furathiocarb, HCH, Isazophos, Isofenphos, Methiocarb, Monocrotophos, Nitenpyram, Oxamyl, Phorate, Phoxim,
5 Prothiofos, Pyrachlofos, Sebufos, Silafluofen, Tebupirimphos, Tefluthrin, Terbufos, Thiodicarb, Thiafenox, Azocyclotin, Butylpyridaben, Clofentezine, Cyhexatin, Diafenthiuron, Diethion, Emamectin, Fenazaquin, Fenbutatin Oxide, Fenothiocarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximate, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Fluvalinate, Fubfenprox, Hexythiazox, Ivemectin, Methidathion,
10 Monocrotophos, Moxidectin, Naled, Phosalone, Profenofos, Pyraclofos, Pyridaben, Pyrimidifen, Tebufenpyrad, Thuringiensin, Triarathene sowie 4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril (AC 303630).

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus
15 durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem
20 Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Boden-
25 fläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:**Beispiel Ia-1**

- Zu 4,3 g (15 mmol) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5,5-pentamethylen- Δ^3 -
5 dihydrofuran-2-on in 60 ml absolutem Dichlormethan, 1,67 g (16,5 mmol)
Triethylamin und einer Spatelspitze DMAP werden unter Stickstoffatmosphäre bei
0°C bis 10°C 1,47 (15,5 mmol) Chlormethylethylether in 15 ml absolutem
Dichlormethan zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bei Raumtemperatur etwa 20
Stunden gerührt, anschließend nacheinander mit 10%iger Citronensäure,
10 Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen, die organische
Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das
Rohprodukt wird an einer Kieselgelsäule (Laufmittel: Chloroform/Essigester 3:1)
weiter gereinigt.

- Man erhält 2,47 g (53% der Theorie) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-(ethoxy-
15 methyloxy)-5,5-pentamethylen- Δ^3 -dihydrofuran-2-on vom Schmelzpunkt Fp.
102°C.

In Analogie zu Beispiel 1 wurden die Verbindungen der folgenden Herstellungsbeispiele der Formel (Ia) synthetisiert:

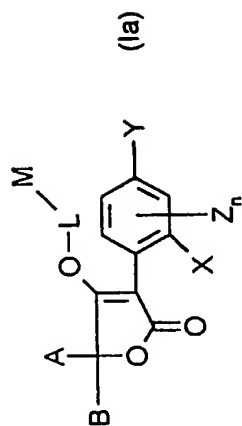


Tabelle I:

| Bsp.- Nr. | A | B | L | X | Y | Z _n | M | physikal. Konstanten |
|--------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------|---|-------------------------|
| Ia-2 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | $\text{—N—C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$ | Öl |
| Ia-3 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | H | | Fp.: 106°C |
| Ia-4 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | H | -OC ₂ H ₅ | Fp.: 67°C |

Tabelle 1: Fortsetzung

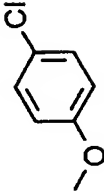
| Bsp.- Nr. | A | B | L | X | Y | Z _n | M | physikal. Konstanten |
|--------------|------------------------------------|---|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------|---|-------------------------|
| Ia-5 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | Cl | Cl | H | -OC ₈ H ₁₇ -n | Fp.: 62°C |
| Ia-6 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | Cl | Cl | H |  | Fp.: 57°C |
| Ia-7 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | Cl | Cl | H | -O-CO-C ₄ H ₉ -t | Fp.: 96°C |
| Ia-8 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | Cl | Cl | H | -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃ | Fp.: 67°C |
| Ia-9 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | -OC ₃ H ₇ -i | Fp.: 81-82°C |
| Ia-10 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | -O-CO-C ₄ H ₉ -t | Fp.: 98-99°C |
| Ia-11 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | -OC ₄ H ₉ -i | Öl |

Tabelle 1: Fortsetzung

| Bsp.- Nr. | A | B | L | X | Y | Z _n | M | physikal. Konstanten |
|--------------|------------------------------------|---|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------|---|-------------------------|
| Ia-12 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{-n} \\ \\ \text{---N---} \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | Öl |
| Ia-13 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \\ \text{---N---} \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | Öl |
| Ia-14 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---N---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---Cl} \end{array}$ | Öl |
| Ia-15 | -(CH ₂) ₅ - | | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{-t} \\ \\ \text{---N---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | Öl |

Tabelle 1: Fortsetzung

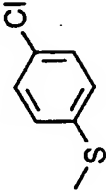
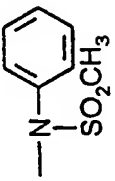
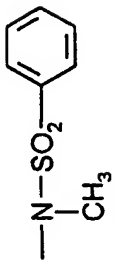
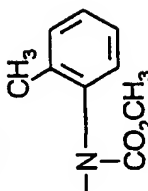
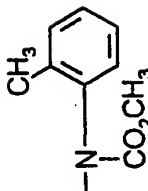
| Bsp.- Nr. | A | B | L | X | Y | Z _n | M | physikal. Konstanten |
|--------------|---|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--|-------------------------|
| Ia-16 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | Cl | H |  | Fp.: 65°C |
| Ia-17 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | Cl | H | -SCH ₃ | Fp.: 120°C |
| Ia-18 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | Cl | H | -CN | Fp.: 158°C |
| Ia-19 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | Cl | H | -CO-C ₄ H ₉ -t | Fp.: 128°C |
| Ia-20 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | Cl | H | -CO-OCH ₃ | Fp.: 127°C |
| Ia-21 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | Cl | H | -CO-OC ₄ H ₉ -t | Fp.: 126°C |
| Ia-22 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | Cl | Cl | H | 6-F | -CN | Fp.: 163°C |
| Ia-23 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | -OCH ₂ -C≡CH | Fp.: 243°C |
| Ia-24 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ |  | Fp.: 172-173°C |
| Ia-25 | -(CH ₂) ₅ - | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ |  | Fp.: 145°C-146 |
| Ia-26 | -(CH ₂) ₇ -CH-(CH ₂) ₅ - CH ₃ | -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 6-CH ₃ | -OC ₂ H ₅ | Öl |

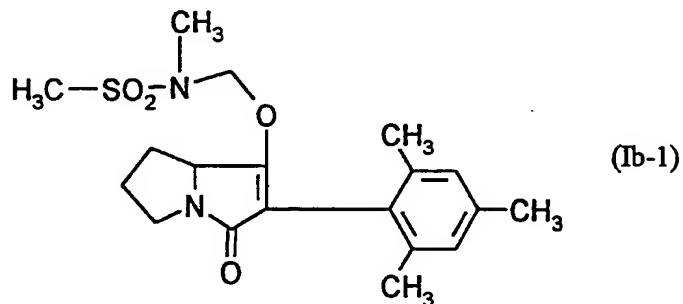
Tabelle 1: Fortsetzung

| Bsp.-Nr. | A | B | L | X | Y | Zn | M | physikal. Konstanten |
|----------|---|--|-----------------|---------------|---------------|-----------------|---|-------------------------|
| Ia-27 | | $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $-\text{CH}_2-$ | CH_3 | CH_3 | 6-CH_3 | $-\text{N}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ C_2H_5 | Öl |
| Ia-28 | | $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $-\text{CH}_2-$ | CH_3 | CH_3 | 6-CH_3 | $-\text{N}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ CH_3 | Fp.: 145-147°C |
| Ia-29 | | $-(\text{CH}_2)_5-$ | $-\text{CH}_2-$ | CH_3 | CH_3 | 6-CH_3 | $-\text{S}-\text{CH}_3$ | Fp.: 125-127°C |
| Ia-30 | | $-(\text{CH}_2)_5-$ | $-\text{CH}_2-$ | CH_3 | CH_3 | 6-CH_3 | $-\text{N}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  | Fp.: 156-157°C |
| Ia-31 | | $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $-\text{CH}_2-$ | CH_3 | CH_3 | 6-CH_3 | $-\text{N}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  | Öl |
| Ia-32 | | $-(\text{CH}_2)_5-$ | $-\text{CH}_2-$ | CH_3 | CH_3 | 6-CH_3 | $\text{CH}=\text{CH}_2$ | Fp.: 89-91°C |

In Analogie zu Beispiel Ia-1 wird auch das Herstellungsbeispiel Ib-1 erhalten:

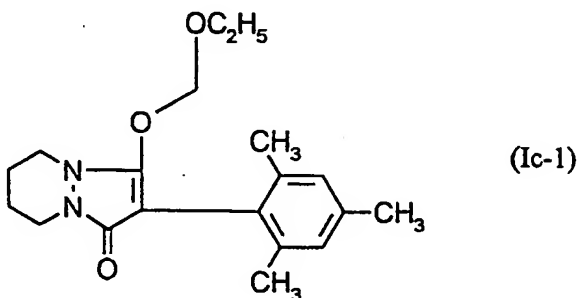
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 2.12, 2.2, 2.26 (3s, 9H, Ar-CH₃), 3.88 (s, 3H, SO₂, CH₃), 3.92 (s, 3H, N-CH₃), 3.25, 3.62 (m, 2H, N-CH₂), 4.21 (dd, 1H, CH-N), 4.72 (ABq, 2H, O-CH₂N), 6.89 (s, 2H, Ar-H).

5



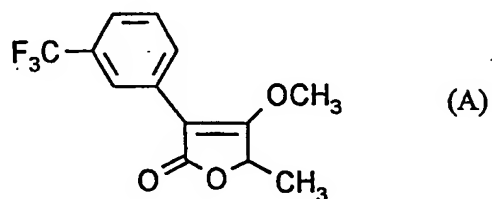
In Analogie zu Beispiel Ia-1 wird auch das Herstellungsbeispiel der Formel (Ic-1), Schmelzpunkt Fp. 207°C erhalten.

Beispiel Ic-1



Anwendungsbeispiele:

In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



- 5 4-Methoxy-3-(3-trifluormethylphenyl)-5-methyl-5H-furan-2-on
(bekannt aus DE 39 31 773, Beispiel 6).

Beispiel A:

Panonychus-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Ca. 30 cm hohe Pflaumenbäumchen (*Prunus domestica*), die stark von allen Entwicklungsstadien der Obstbaumspeinnmilbe (*Panonychus ulmi*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Speinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Speinnmilben abgetötet wurden.

- 15 Bei diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-1, Ia-2, Ia-5 und Ia-7 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,02 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

- 40 -

Beispiel B

Tetranychus-Test (OP-resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-1, Ia-2, Ia-5 und Ia-7 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,02 % eine Abtötung von mindestens 98 % nach 7 Tagen.

Beispiel C

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der
- 15 unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

- 20 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel (Ia-1) und (Ia-2) bei teilweise sehr guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen und Soja, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter. Bei einer beispielhaften Aufwandmenge von 1000 g/ha werden z.B. Alopecurus, Cynodon, Digitaria, Lolium und Setaria zu mindestens 90 % erfaßt.

Beispiel D

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-9, Ia-12, Ia-13, Ia-14, Ia-15, Ib-1 und Ic-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen, während die bekannte Verbindung (A) keine Abtötung bewirkte.

Beispiel E

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-14 und Ia-27 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01 % eine Abtötung von 100 % nach 3 Tagen, während die bekannte Verbindung (A) keine Abtötung bewirkte.

Beispiel F

Nephotettix-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

- In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-1, Ia-3, Ia-9, Ia-12, Ia-13, Ia-15, Ia-25, Ia-26, Ia-27, Ia-28, Ia-31, Ib-1 und Ic-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01 % eine Abtötung von
15 100 % nach 6 Tagen, während die bekannte Verbindung (A) keine Abtötung bewirkte.

Beispiel G

Myzus-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

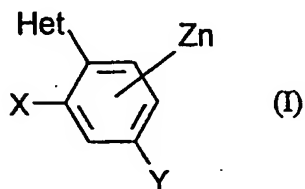
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-1, Ia-28 und Ia-31 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen, während die bekannte Verbindung (A) keine Abtötung bewirkte.

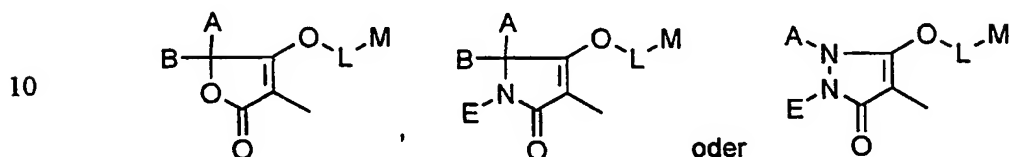
Patentansprüche

1. Substituierte Aryl-ketoenolheterocyclen der Formel (I)



in welcher

- 5 X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
- Het für eine heterocyclische Gruppe aus der Reihe



steht,

- 10 A und B gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, jeweils
gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl,
Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch mindestens ein
15 Heteroatom unterbrochenes Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls
durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder
Nitro substituiertes Aryl, Aralkyl oder Hetaryl stehen,

- 47 -

oder worin

5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden,

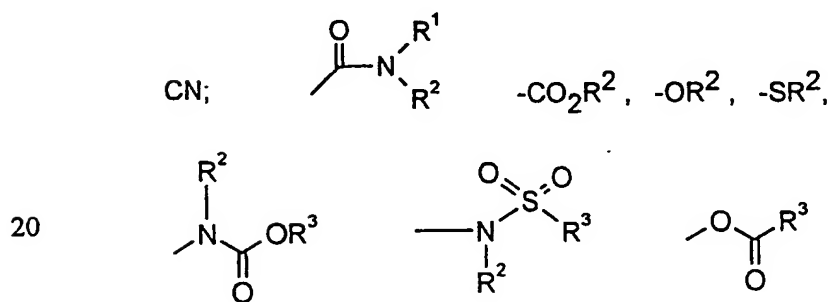
10 E für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Aryl, Aralkyl oder Hetaryl steht,

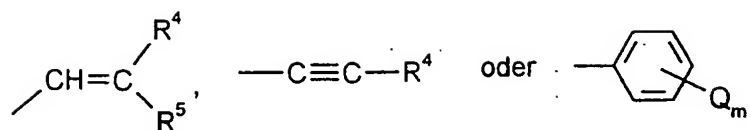
oder worin

15 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten Cyclus, Bicyclus oder Tricyclus bilden,

L für eine Alkandiylgruppe steht,

M für eine der folgenden Gruppierungen steht:





wobei

R¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

5 R² für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

R³ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, Halogen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Phenyl steht,

10 R⁵ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

Q für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, CN oder Nitro steht und

m für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

15 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

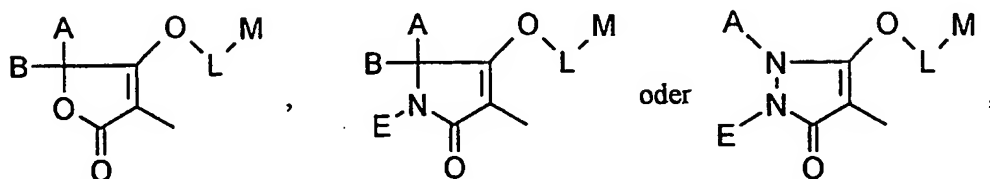
X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0 bis 3 steht,

Het für eine heterocyclische Gruppe aus der Reihe



steht, worin

- 5 A und B gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls durch
- 10 Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyrimidyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

- 15 oder worin

- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,
- 20

- E für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen,
- 25

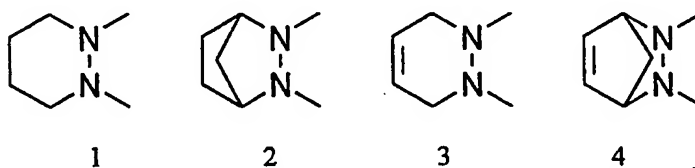
5 das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyrimidyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

oder worin

10 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

oder für den Fall, daß Het in Formel (I) für einen Pyrazolinonring steht

15 A und E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder Halogen substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 4 stehen

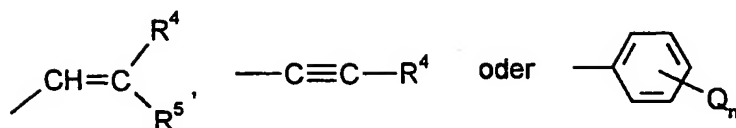
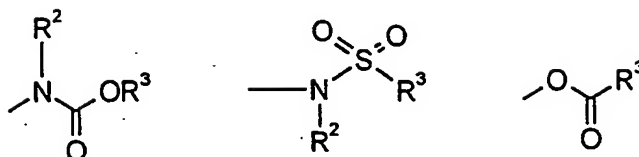
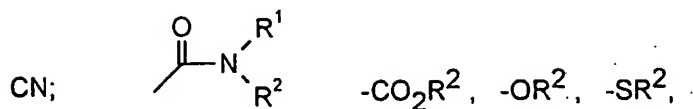


20

L für eine Alkandiylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

M für eine der folgenden Gruppierungen steht:

- 51 -



R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl steht,

5 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, für jeweils
10 gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder für jeweils durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15 R⁴ für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder jeweils durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

R^5 für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl steht,

Q für Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, Cyano oder Nitro steht und

5 m für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

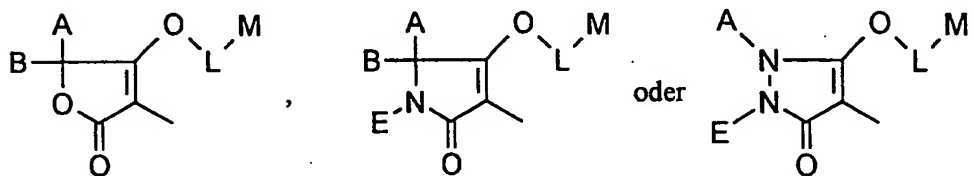
X für C_1 - C_6 -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_6 -Alkoxy steht,

10 Y für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl steht,

Z für C_1 - C_4 -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0 bis 2 steht,

Het für eine heterocyclische Gruppe der Reihe



15 steht, worin

A und B gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Polyalkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio- C_2 - C_6 -alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils

20

gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl stehen,

5 oder worin

10 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

15 E für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

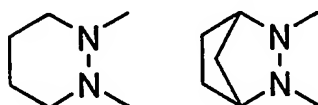
20

oder worin

25 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

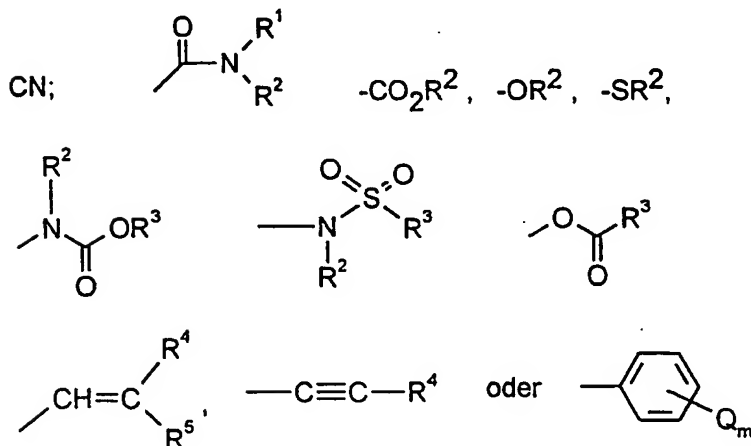
oder für den Fall, daß in Formel (I) Het für einen Pyrazolinonring steht

- 5 A und E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Fluor oder Chlor substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 oder 2 stehen,

12

L für eine Alkandiylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

- 10 M für eine der folgenden Gruppierungen steht:



R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl steht,

- 15 R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-

Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- 5 R³ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl oder für jeweils durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 10 R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₅-Alkyl oder durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,
- R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
- Q für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, Cyano oder Nitro steht und
- 15 m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

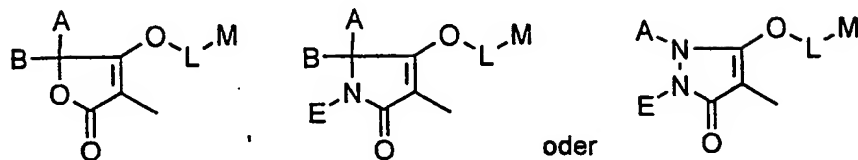
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom oder Methoxy steht,
- 20 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
- Z für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,

n für 1 steht,

Het für eine heterocyclische Gruppe aus der Reihe



steht, worin

- 5 A und B gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, jeweils
gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes geradkettiges
oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-
alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl,
10 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/
oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils
gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-
Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Nitro-substituiertes
Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Indolyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl
stehen,

- 15 oder worin

- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind,
einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch
Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls
durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, C₁-
C₂-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl,
20 Methoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen
Ring bilden,

- E für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor sub-
stituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alke-
nyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-
C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das
25

- 57 -

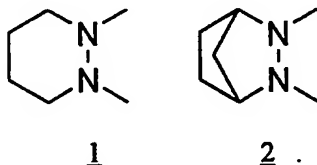
5 durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Imidazolyl, Indolyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

oder worin

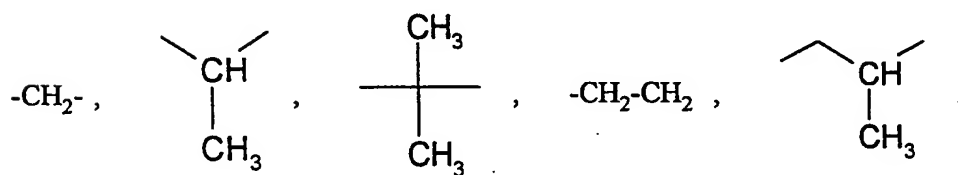
10 A und E gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkylthio oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

oder für den Fall, daß in Formel (I) Het für einen Pyrazolinonring steht

15 A und E zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Fluor oder Chlor substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 oder 2 stehen

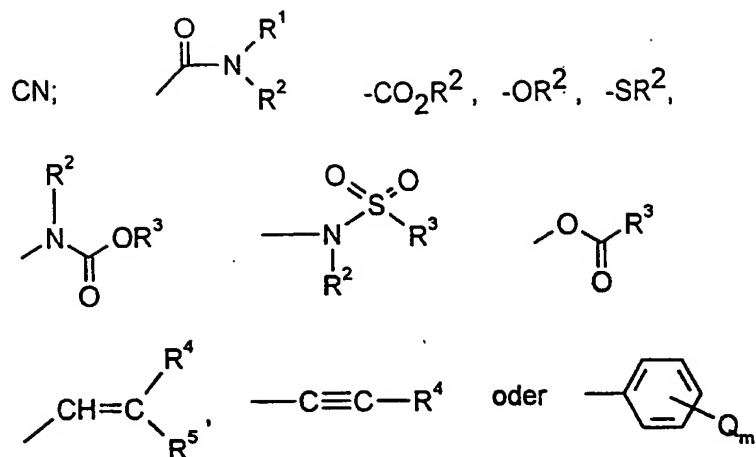


20 L für eine der folgenden Gruppierungen steht



M für eine der folgenden Gruppierungen steht

- 58 -



R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

5 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkynyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylthio- C_2 - C_4 -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methylthio, Ethylthio, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethylthio, Trifuormethoxy, Methyl, Ethyl, Trifuormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

10

R^3 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl oder durch Fluor, Chlor, C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht

15 R^4 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifuormethyl, Difluormethoxy, Trifuormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

20 R^5 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl steht,

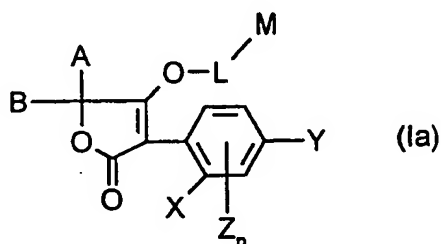
- 59 -

Q für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro steht und

m für eine Zahl von 0 bis 2 steht,

5 sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

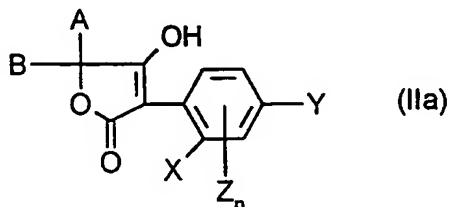
5. Verfahren zur Herstellung der substituierten Aryl-ketoenolheterocyclen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man (A) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ia)



10 in welcher

A, B, L, M, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (IIa)



15 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel (III)

- 60 -

G-L-M (III)

in welcher

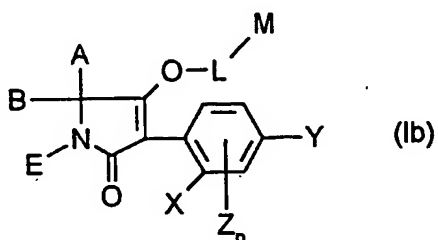
L und M die oben angegebene Bedeutung haben

und

5 G für eine Abgangsgruppe steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt,

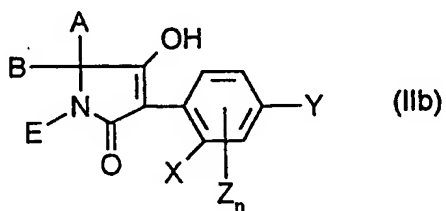
(B) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)



10 in welcher

A, B, E, L, M, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (IIb)



15 in welcher

A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (III)

- 61 -

G-L-M(III)

in welcher

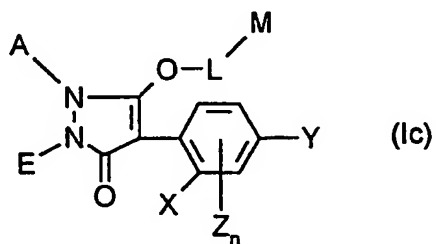
L und M die oben angegebene Bedeutung haben

und

5 G für eine Abgangsgruppe steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt oder

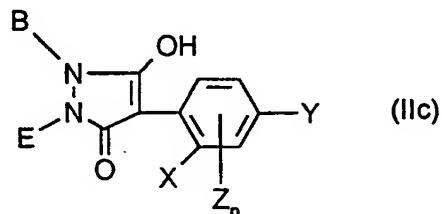
(C) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)



10 in welcher

A, E, L, M, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (IIc)



in welcher

15 B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (III)



in welcher

L und M die oben angegebene Bedeutung haben

5 und

G für eine Abgangsgruppe steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt.

- 10 6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
7. Arthropodizide, fungizide und herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I).
- 15 8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz.
9. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, zur Bekämpfung von Arthropoden, phytopatogenen Pilzen und unerwünschtem Pflanzenbewuchs im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz.
- 20 10. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

- 63 -

11. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D307/94 C07D487/04 //(C07D487/04, 209:00, 209:00),
(C07D487/04, 231:00, 231:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP,A,0 528 156 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 24 February 1993 cited in the application see abstract; claims --- | 1-11 |
| A | DE,A,40 14 420 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 4 April 1991 cited in the application see claims 1,5,8-11 see page 3, line 17 - page 4, line 51 --- | 1-11 |
| A | EP,A,0 508 126 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 14 October 1992 cited in the application see abstract; claims --- | 1-11 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 1994

Date of mailing of the international search report

13. 10. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Paisdor, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02042

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP,A,0 355 599 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 28 February 1990 cited in the application see abstract; claims --- | 1-11 |
| P,X | DE,A,42 13 026 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 28 October 1993 see page 19; example Ic10; table 3 see claims ----- | 1-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02042

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|----------|
| EP-A-0528156 | 24-02-93 | DE-A- | 4216814 | 21-01-93 |
| | | AU-B- | 645701 | 20-01-94 |
| | | AU-A- | 1959992 | 21-01-93 |
| | | JP-A- | 5294953 | 09-11-93 |
| | | US-A- | 5262383 | 16-11-93 |
| ----- | | | | |
| DE-A-4014420 | 04-04-91 | CA-A- | 2025983 | 24-03-91 |
| | | EP-A- | 0423482 | 24-04-91 |
| | | JP-A- | 3120265 | 22-05-91 |
| | | US-A- | 5094681 | 10-03-92 |
| | | US-A- | 5207817 | 04-05-93 |
| ----- | | | | |
| EP-A-0508126 | 14-10-92 | DE-A- | 4109208 | 24-09-92 |
| | | JP-A- | 5117240 | 14-05-93 |
| | | US-A- | 5332720 | 26-07-94 |
| ----- | | | | |
| EP-A-0355599 | 28-02-90 | DE-A- | 3831852 | 22-02-90 |
| | | DE-A- | 3913682 | 31-10-90 |
| | | AU-B- | 619583 | 30-01-92 |
| | | AU-A- | 4008989 | 22-02-90 |
| | | ES-T- | 2054951 | 16-08-94 |
| | | JP-A- | 2111773 | 24-04-90 |
| | | US-A- | 4985063 | 15-01-91 |
| | | US-A- | 5142065 | 25-08-92 |
| | | US-A- | 5091537 | 25-02-92 |
| ----- | | | | |
| DE-A-4213026 | 28-10-93 | NONE | | |
| ----- | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02042

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D307/94 C07D487/04 //(C07D487/04, 209:00, 209:00),
(C07D487/04, 231:00, 231:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP,A,0 528 156 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 24. Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-11 |
| A | DE,A,40 14 420 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 4. April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,5,8-11 siehe Seite 3, Zeile 17 - Seite 4, Zeile 51 --- | 1-11 |
| A | EP,A,0 508 126 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 14. Oktober 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-11 |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Oktober 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. 10. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paisdor, B

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP,A,0 355 599 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 28. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-11 |
| P,X | DE,A,42 13 026 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 28. Oktober 1993 siehe Seite 19; Beispiel Ic10; Tabelle 3 siehe Ansprüche ----- | 1-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02042

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0528156 | 24-02-93 | DE-A- 4216814 | 21-01-93 |
| | | AU-B- 645701 | 20-01-94 |
| | | AU-A- 1959992 | 21-01-93 |
| | | JP-A- 5294953 | 09-11-93 |
| | | US-A- 5262383 | 16-11-93 |
| DE-A-4014420 | 04-04-91 | CA-A- 2025983 | 24-03-91 |
| | | EP-A- 0423482 | 24-04-91 |
| | | JP-A- 3120265 | 22-05-91 |
| | | US-A- 5094681 | 10-03-92 |
| | | US-A- 5207817 | 04-05-93 |
| EP-A-0508126 | 14-10-92 | DE-A- 4109208 | 24-09-92 |
| | | JP-A- 5117240 | 14-05-93 |
| | | US-A- 5332720 | 26-07-94 |
| EP-A-0355599 | 28-02-90 | DE-A- 3831852 | 22-02-90 |
| | | DE-A- 3913682 | 31-10-90 |
| | | AU-B- 619583 | 30-01-92 |
| | | AU-A- 4008989 | 22-02-90 |
| | | ES-T- 2054951 | 16-08-94 |
| | | JP-A- 2111773 | 24-04-90 |
| | | US-A- 4985063 | 15-01-91 |
| | | US-A- 5142065 | 25-08-92 |
| DE-A-4213026 | 28-10-93 | US-A- 5091537 | 25-02-92 |
| | | KEINE | |